

УДК 547.458: 661.715.4

Дослідження діоксиду титану, модифікованого β -циклодекстринвмісними полімерами, методом піролітичної мас-спектрометрії

О.А. Опанасенко, С.В. Рябов, С.І. Сінельников, В.В. Бойко, В.І. Бортницький

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Синтезовано зразки діоксиду титану (TiO_2), модифікованого β -циклодекстринвмісними полімерами. Отримані органо-неорганічні полімерні матеріали та механічні суміші вихідних полімерів досліджували методом піролітичної мас-спектрометрії. Аналіз результатів досліджень свідчить про утворення хімічних зв'язків між поверхнею TiO_2 та органічним шаром полімеру. Модифіковані зразки TiO_2 більш термостійкі порівняно з відповідними механічними сумішами. Встановлено, що природа апретного шару позначається на термостійкості полімерів.

Ключові слова: модифікація, діоксид титану, β -циклодекстрин, полімер, піролітична мас-спектрометрія.

Вступ.

Одна з найбільших проблем сьогодення – погіршення екологічного стану навколишнього середовища, пов'язане з постійним зростанням кількості органічних забруднювачів у повітрі та стічних водах [1, 2]. У процесах очищення природних вод від забруднюючих речовин природного й техногенного походження, в органічному синтезі, при осадженні металів, дезінфекції та детоксикації води, видаленні газоподібних забруднювачів із повітря дедалі ширше використовується гетерогенний фотокаталіз на напівпровідникових матеріалах [3].

У роботі [4] показано позитивний вплив добавок водорозчинних похідних β -циклодекстрину (β -ЦД) на фотодеградацію органічного забруднювача – метилоранжу за наявності TiO_2 . Проте ці добавки мають ряд недоліків, а саме неможливість багаторазового використання їх, а також труднощі з видаленням відпрацьованих домішок після очищення води. Один із шляхів усунення цих проблем – щеплення полімерів на поверхню TiO_2 . Як відомо, на поверхні TiO_2 містяться вільні ОН-групи, завдяки чому така модифікація можлива.

Метою цієї роботи є отримання модифікованого TiO_2 шляхом щеплення на його поверхню похідних β -ЦД з реакційноздатними кремнійорганічними і метакрилатними групами та дослідження його методом піролітичної мас-спектрометрії.

Полімер прищеплювали двома способами: щепленням ненасичених мономерів з реакційноздатними кремнійорганічними групами на поверхню TiO_2 з подальшою кополімеризацією їх з ненасиченими похідними β -ЦД для утворення зшитих полімерів; отриманням похідних β -ЦД з реакційноздатними кремнійорганічними та ненасиченими групами з подальшим утворенням зшитого полімеру на поверхні TiO_2 .

нічними та ненасиченими групами з подальшим утворенням зшитого полімеру на поверхні TiO_2 .

Експериментальна частина.

Для проведення експериментальної роботи використовували:

- титан(IV) оксид модифікації анатаз фірми Aldrich, чистота $\geq 99\%$;
- малеїнат β -ЦД (β -ЦД-(Мал)₅), малеїнат триетоксисилілпропілуретану β -ЦД (ТЕСПУ- β -ЦД-Мал) (синтезовані попередньо, згідно з методикою, описаною у статті [4]);
- етиленглікольдиметакрилат (ЕГДМА) ММ 198;
- діетиламіноетилметакрилат (ДЕАЕМА) ММ 185;
- триметоксисилілпропілметакрилат (ТСПМ) ММ 248 фірми Aldrich;
- амонію персульфат (АПС) ММ 228;
- ізопропіловий спирт (ІПС);
- TiO_2 +ТСПМ і β -ЦД-(Мал)₅:ЕГДМА:ДЕАЕМА = 1:5:5 (механічна суміш-1);
- TiO_2 +ТЕСПУ- β -ЦД-Мал і β -ЦД-(Мал)₅:ЕГДМА:ДЕАЕМА = 1:5:5 (механічна суміш-2);

Особливості щеплення полімерних похідних β -ЦД на поверхні TiO_2 досліджували методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), що дає змогу оцінювати хімічні перетворення в полімерних речовинах за складом продуктів їх термодеструкції [5, 6]. Мас-спектри були отримані на мас-спектрометрі МХ-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей у діапазоні масових чисел 1–4000, у відповідності з методикою, описаною у роботі [7]. Маса зразків становила 0,25 мг. Отримані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами, наведеними в каталогах [8].

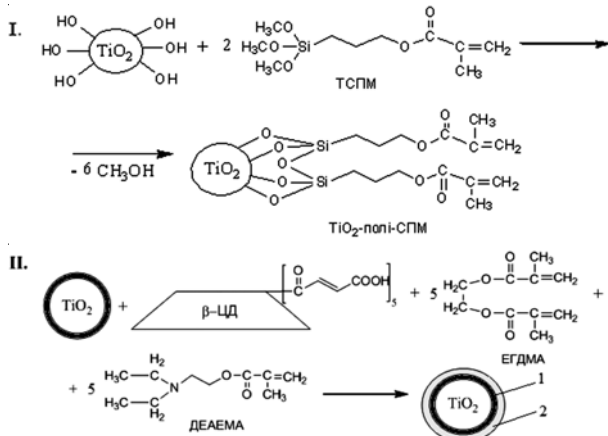


Рис. 1. Схема синтезу модифікованого TiO_2 -1: 1 – зв’язуючий шар полі-СПМ; 2 – основний полімерний шар

Синтез модифікованого TiO_2

1. Формування зв’язуючого органо-неорганічного шару на поверхні TiO_2 (апретування).

1.1. Апретування мономером ТСПМ.

Наважку 1,5 г TiO_2 диспергували в 5 мл ППС, додавали 0,015 г (або 0,03 г) ТСПМ, перемішували півгодини, додавали 0,07 мл 0,1 N HCl. Витримували за температури 40 °C протягом 2 год і залишали за кімнатної температури на добу. Продукт промивали та центрифугували кілька разів, сушили за температури 50 °C до сталої ваги. Вихід – 98 %.

1.2. Апретування малеїнатом ТЕСПУ- β -ЦД-Мал.

Наважку 3 г TiO_2 диспергували в 6 мл ППС, додавали 0,03 г ТЕСПУ- β -ЦД-Мал, перемішували півгодини, додавали 1 мл 0,1 N HCl. Витримували за температури 80 °C протягом 3 год і залишали за кімнатної температури на добу. Продукт промивали та центрифугували кілька разів, сушили за температури 70 °C до сталої ваги. Вихід – 95 %.

2. Формування основного полімерного шару на поверхні TiO_2 .

Наважку 0,1 ммоль (0,32 г) β -ЦД-(Мал)₅ розчиняли в 2 мл суміші ППС з водою за об’ємного співвідношення 1:1, додавали по 0,5 ммоль (0,18 г) ДЕАЕМА та (0,2 г) ЕГДМА. Перемішували за кімнатної температури до розчинення суміші, додавали 0,02 г АПС. Далі додавали 1,01 г апретованого TiO_2 (першим або другим способом). Витримували за температури 80 °C протягом 3 год і залишали за кімнатної температури на добу. Продукт промивали та центрифугували кілька разів, сушили за температури 70 °C до сталої ваги. Вихід продуктів становив близько 90 %.

Схеми синтезу модифікованого TiO_2 зображені на рис. 1 і 2.

Результати дослідження та їх обговорення.

З температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції механічної суміші-1 і модифікованого TiO_2 -1, наведеної

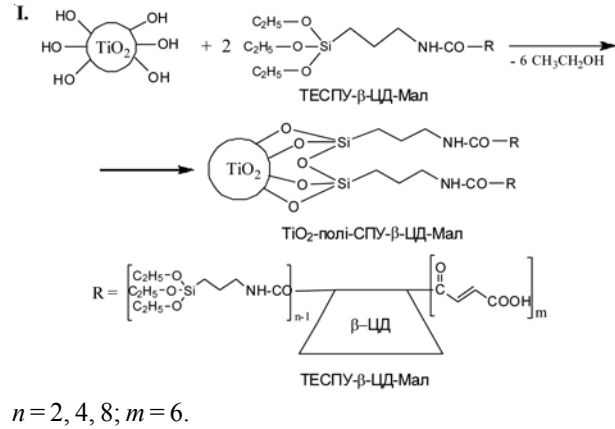


Рис. 2. Схема синтезу модифікованого TiO_2 -2: 1 – зв’язуючий шар ТСПУ- β -ЦД-Мал; 2 – основний полімерний шар

на рис. 3 (крива 1), видно, що механічна суміш-1 має три стадії термодеструкції з максимумами виділення летких компонентів за температури 200, 250 і 361 °C за загального іонного струму 25, 44 та 149 ум. од. відповідно (табл. 1). На першій стадії за $T = 200$ °C з найбільшою інтенсивністю утворюється метакриловова кислота ($m/z = 86$), а також іонні фрагменти метакрилової кислоти з $m/z = 69$ ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3\text{CO}$), $m/z = 58$ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) та $m/z = 30$ (CH_2O); вода ($m/z = 18$); фрагменти відриву від кінцевих груп β -ЦД-(Мал)₅: $m/z = 44$ (CO_2 , CH_3CHO , CH_2CHOH); $m/z = 17$ (ОН) (табл. 2). На другій стадії за $T = 250$ °C, крім наведених вище летких компонентів, у

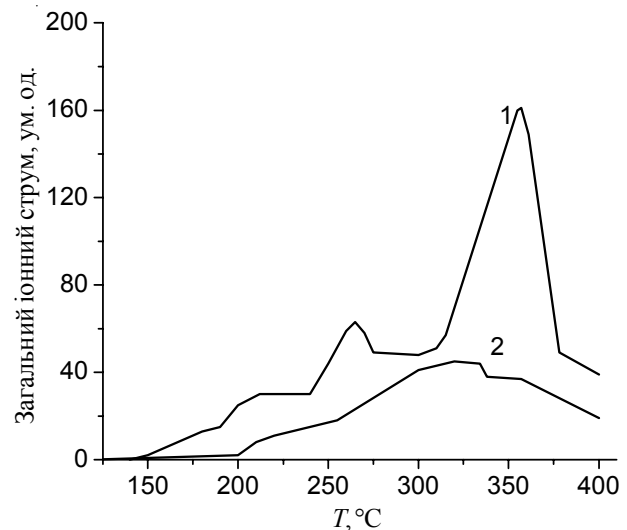


Рис. 3. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: механічна суміш-1 (1); TiO_2 -1 (2)

Таблиця 1. Температура розкладання, загальний іонний струм і кількість іонних фрагментів при піролізі об'єктів дослідження

Об'єкт дослідження	$T, ^\circ\text{C}$	J , ум. од.	n , од.
Механічна суміш-1	200	25	19
	250	44	34
	361	149	56
	400	39	12
TiO ₂ -1	320	45	26
	400	19	5
Механічна суміш-2	180	31	18
	250	43	25
	280	63	29
	362	94	46
	400	5	8
TiO ₂ -2	180	38	21
	218	47	25
	250	69	34
	360	123	40
	400	21	9

мас-спектрі механічної суміші-1 серед найбільш інтенсивних реєстрували також іонні фрагменти, утворені, вочевидь, при розкладанні ДЕАЕМА. Це леткі продукти з $m/z = 39$ (C₂H₅N); $m/z = 41$ (C₂H₅N); $m/z = 42$ (C₂H₅N); $m/z = 43$ (C₂H₅N). Іонні фрагменти деструкції ЕГДМА – леткі фрагменти з $m/z = 112$ (C₆H₈O₂) та $m/z = 113$ (C₆H₉O₂). На цій стадії у мас-спектрі наявні також леткі компоненти з $m/z = 127$ (C₇H₁₁O₂) і $m/z = 142$ (C₈H₁₄O₂), які,

можливо, утворюються при термодеструкції ТСПМ (табл. 2). Найбільша кількість іонних фрагментів утворюється на третій стадії термодеструкції за температури 361 °C (табл. 1), при цьому спостерігали й високу питому інтенсивність виділення окремих летких компонентів (табл. 2). Водночас слід відзначити відсутність летких продуктів із $m/z = 58, 30, 112, 127, 142$, які реєстрували в мас-спектрах на попередніх стадіях.

На відміну від механічної суміші-1 термодеструкція модифікованого TiO₂-1 починається з температури 200 °C, тобто на 50 °C вищої, при цьому показник загального іонного струму (J) становить тільки 2 ум. од. (рис. 3, крива 2). В температурному інтервалі від 200 до 320 °C цей показник зростає тільки до 45 ум. од., що втричі менше порівняно з механічною сумішню-1. Кількість іонних фрагментів і питома інтенсивність виділення їх удвічі нижча, ніж у механічної суміші-1 за температури 361 °C (табл. 1). Такі дані свідчать про більшу термостійкість модифікованого TiO₂-1. З найбільшою інтенсивністю виділяється іонний фрагмент із $m/z = 69$, який є залишком метакрилової кислоти, водночас питома інтенсивність виділення самої метакрилової кислоти утричі нижча порівняно з тим, що утворюється при деструкції механічної суміші-1 за температури 361 °C (табл. 2). У мас-спектрі модифікованого TiO₂-1 відсутні леткі компоненти з $m/z = 56, 57$ і 58 , а також із 127 і 142 . Такі дані можуть свідчити про утворення міцних термостійких зв'язків між зв'язуючим шаром полі-СПМ та основним полімерним шаром на поверхні TiO₂-1 (рис. 1).

 Таблиця 2. Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі механічної суміші-1 і модифікованого TiO₂-1

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум. од.			
		Механічна суміш-1			TiO ₂ -1
		200 °C	250 °C	361 °C	320 °C
17	OH ⁺	0,10/6	0,14	0,11	0,07
18	H ₂ O	0,50/2	0,92 /1	0,62 /5	0,41 /3
28	CO, C ₂ H ₄	0,07	0,23 /9	0,67 /4	0,12 /8
29	C ₂ H ₅ , CHO	0,07	0,14	0,33 /10	0,04
30	CH ₂ O	0,22 /5	0,23 /10	-	0,11 /10
39	C ₃ H ₃ ; C ₂ H ₅ N	-	0,04	0,48 /6	0,18 /7
41	C ₃ H ₅ ; C ₂ H ₃ N	0,06	0,17	1,09 /2	0,58 /2
42	C ₃ H ₆ ; C ₂ H ₄ N	0,07	0,28 /6	0,19	0,05
43	C ₃ H ₇ ; CH ₂ CHO, C ₂ H ₅ N	0,04	0,14	0,41 /7	0,11 /9
44	CO ₂ ; CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	0,27 /4	0,36 /4	1,70 /1	0,25 /4
55	C ₃ H ₃ O	-	0,06	0,40 /8	0,04
56	C ₃ H ₄ O	0,06	0,25 /8	0,38 /9	-
57	C ₃ H ₅ O	0,01	0,34 /5	0,14	-
58	CH ₃ CH ₂ CHO	0,31 /3	0,56 /2	-	-
69	C ₄ H ₅ O	0,10 /7	0,23 /11	0,71 /3	1,26 /1
86	CH ₂ =C-CH ₃ COOH	1,22 /1	0,48 /3	0,27	0,09
112	C ₆ H ₈ O ₂	-	0,09	-	0,18 /6
113	C ₆ H ₉ O ₂	-	0,14	0,17	0,23 /5
127	C ₇ H ₁₁ O ₂	-	0,08	-	-
142	C ₈ H ₁₄ O ₂	-	0,26 /7	-	-

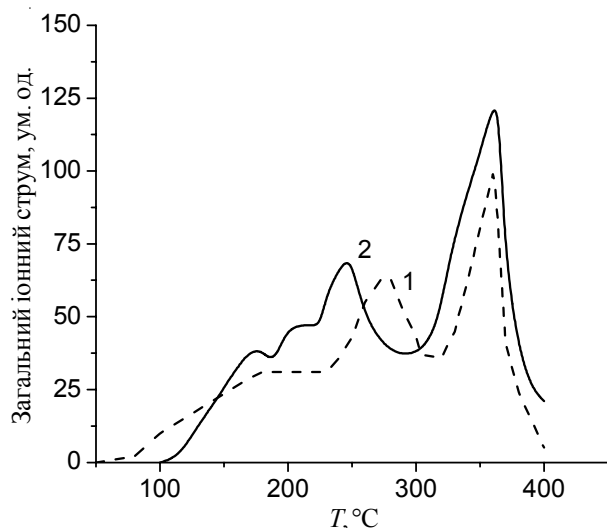


Рис. 4. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: механічна суміш-2 (1); TiO_2 -2 (2)

Механічна суміш-2 також розкладається при піролізі в три стадії. Як видно з рис. 4 (крива 1), цей об'єкт дослідження починає розкладатися за температури 75 °С і до 180 °С J виділення летких компонентів у кількості 18 ум. од. зростає до 31 ум. од. (табл. 1). Далі до температури 225 °С показник J не змінюється, потім починає

різко зростати і за температури 280 °С становить 63 ум. од. (табл. 1). Виділення летких продуктів на третій стадії відбувається у вузькому температурному діапазоні від 325 до 375 °С з максимумом за 362 °С, за цієї температури у мас-спектрі механічної суміші-2 реєструється 46 газоподібних продуктів, J яких становить 94 ум. од. (табл. 1). Як видно з табл. 3, за температури 180 °С найбільш інтенсивні в мас-спектрі метакрилово кислота ($m/z = 86$) та її іонні фрагменти з $m/z = 69, 58$ і 30; вода з $m/z = 18$, а також леткі продукти розкладання ДЕАЕМА та ЕГДМА. Майже такий самий набір іонних фрагментів спостерігали й на другій і третій стадіях термодеструкції механічної суміші-2. Слід відзначити наявність у мас-спектрах в усій дослідженій температурній області летких компонентів із $m/z = 112$ і 113.

Термограму TiO_2 -2 характеризують чотири піки термодеструкції, причому перші три спостерігаються за температур нижчих, ніж у механічної суміші-2 (рис. 4, крива 2). Хоча у порівнянні з механічною сумішню-2 модифікований TiO_2 -2 починає розкладатися за температури на 50 °С вищої, що може свідчити про більшу початкову термостійкість останнього, його J виділення летких компонентів вищий, ніж у механічної суміші-2 у всьому температурному діапазоні (рис. 4, табл. 1). Температурний інтервал четвертої стадії термодеструкції TiO_2 -2 ширший, ніж третьої стадії терморозкладання механічної суміші-2 (рис. 4). Набір летких

Таблиця 3. Вірогідний склад іонних фрагментів та інтенсивність їх виділення в мас-спектрах при піролізі механічної суміші-2 та модифікованого TiO_2 -2

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум. од.						
		Механічна суміш-2			TiO_2 -2			
		180 °С	280 °С	362 °С	180 °С	218 °С	250 °С	360 °С
17	OH ⁺	0,07/10	0,21	0,10	0,06	0,08	0,14	0,10
18	H ₂ O	0,37/3	1,1/1	0,61/3	0,40/2	0,49/2	0,82/1	0,61/4
26	C ₂ H ₂	0,16/5	0,02	0,05	0,21/3	-	-	0,07
28	CO, CH ₂ N	0,02	0,23/7	0,53/5	0,03	0,12/6	0,24/7	0,54/5
29	-C ₂ H ₅ , CHO	-	0,16/8	0,26/10	0,04	0,12/7	0,18	0,32/9
30	CH ₂ O	0,06	0,06	-	0,11/6	0,27/4	0,19/9	-
39	C ₃ H ₃	0,03	0,16/9	0,32/7	-	-	0,08	0,50/6
41	C ₃ H ₅	0,22 /4	0,43/4	0,77/2	0,06/10	0,11/10	0,23/8	1,09/3
42	C ₃ H ₆	-	0,12	0,15	0,05	0,11	0,24/6	0,21
43	C ₃ H ₇ ; CH ₂ CHO	0,02	0,27/6	0,34/6	0,02	0,10	0,19/10	0,33/8
44	CO ₂ ; CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	0,09/8	0,65/3	1,33/1	0,11/7	0,14/5	0,29/5	1,22/2
54	C ₃ H ₂ O	0,13/6	-	-	0,17/4	-	0,06	-
55	C ₃ H ₃ O	-	0,14	0,30/ 8	-	-	0,08	0,27
56	C ₃ H ₄ O	-	0,10	0,26/9	0,02	0,12/8	0,23/7	0,31/10
58	CH ₃ CH ₂ CHO	0,08/9	0,11	-	0,16/5	0,35/3	0,31/4	-
69	C ₄ H ₅ O	0,51/2	0,89/2	0,58/4	0,06/9	0,11/9	0,33/3	1,29/1
86	C ₄ H ₆ O ₂ CH ₂ =C-CH ₃ COOH	0,65/1	0,36/5	0,20	0,97/1	1,28/1	0,56/2	0,25
98	C ₆ H ₁₀ O	0,06	-	-	0,11/8	-	-	-
112	C ₆ H ₈ O ₂	0,01	0,09	0,01	-	-	-	0,14
113	C ₆ H ₉ O ₂	0,09/7	0,14/10	0,16	-	-	-	0,35/7

продуктів у мас-спектрах TiO_2 -2 за різних температур практично не відрізняється від того, який реєструється у мас-спектрах механічної суміші-2 (табл. 3). Але питома інтенсивність виділення їх значно вища. Привертає увагу відсутність на перших трьох стадіях термодеструкції TiO_2 -2 летких продуктів з $m/z = 112$ і 113 , які, на нашу думку, утворюються при розпаді ЕГДМА. Цей факт може свідчити про утворення хімічних зв'язків між ЕГДМА та β -ЦД-(Мал)₅ при синтезі основного полімерного шару модифікованого TiO_2 -2.

Отже, аналіз результатів мас-спектрометричних досліджень свідчить про утворення на поверхні діоксиду титану хімічно-зв'язаних полімерних шарів на основі похідних β -ЦД і метакрилатних мономерів. Модифікація TiO_2 дає змогу отримувати більш термостійкі зразки, порівняно з відповідними механічними сумішами. Апретування з використанням ТСПМ дає можливість отримувати більш термостійкий модифікований TiO_2 , ніж зразок, апретний шар якого містить кремнійорганічне похідне β -ЦД.

Література

1. Gogate P.R., Pandit A.B. // J. Adv. Environ. Res. – 2004. – Vol. 8. – P. 501–551.
2. US EPA, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, 40 CFR, part 63, 2006.
3. Gaya U.I., Abdullah A.H. // J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2008. – Vol. 9. – P. 1–12.
4. Опанасенко О.А., Рябов С.В., Сінельніков С.І., Керча Ю.Ю. // Доп. НАН України. – 2014. – № 1. – С.130-135.
5. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1964. – 701 с.
6. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. – 280 с.
7. Бойко В.В., Рябов С.В., Кобрин Л.В., Дмитриева Т.В., Штомпель В.И., Гайдук Р.Л., Керча Ю.Ю. // Укр. хим. журн. – 2007. – 73, № 7. – С. 51-60.
8. Каталог сокращенных масс-спектров. – Новосибирск: Наука, 1981. – 187 с.

Надійшла до редакції 18 червня 2014 р.

Исследование диоксида титана, модифицированного β -циклодекстрин-содержащими полимерами, методом пиролитической масс-спектрометрии

Е.А. Опанасенко, С.В. Рябов, С.І. Сінельников, В.В. Бойко, В.І. Бортницький

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Синтезированы образцы диоксида титана (TiO_2), модифицированного β -циклодекстринсодержащими полимерами. Полученные органо-неорганические полимерные материалы и механические смеси исходных полимеров исследовали методом пиролитической масс-спектрометрии. Анализ результатов исследований свидетельствует об образовании химических связей между поверхностью TiO_2 и органическим слоем полимера. Модифицированные образцы TiO_2 более термостойки по сравнению с соответствующими механическими смесями. Установлено, что природа аппретного слоя сказывается на термостойкости полимеров.

Ключовые слова: модификация, диоксид титана, β -циклодекстрин, полимер, пиролитическая масс-спектрометрия.

Investigation of titanium dioxide modified by the β -cyclodextrin-containing polymers applying pyrolysis mass spectrometry

О.А. Опанасенко, С.В. Рябов, С.І. Сінельников, В.В. Бойко, В.І. Бортницький

The samples of titanium dioxide (TiO_2) modified by the β -cyclodextrin-containing polymers were synthesized. The obtained organic-inorganic polymeric materials and mechanical blends of initial polymers were investigated by pyrolysis mass spectrometry. The analysis of results indicates the formation of chemical bonds between the TiO_2 surface and the polymer organic layer. It should be noted that the modified TiO_2 samples are more heat-resistant compared to the corresponding mechanical blends. It has been established that the nature of coat layer affects the heat resistance of the polymers obtained.

Key words: modification, titanium dioxide, β -cyclodextrin, polymer, pyrolysis mass spectrometry.